

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01031982  
PUBLICATION DATE : 02-02-89

APPLICATION DATE : 29-07-87  
APPLICATION NUMBER : 62189521

APPLICANT : NIPPON STEEL CORP;

INVENTOR : EZURE KAZUYA;

INT.CL. : C23C 22/53 C23C 22/00

TITLE : BLACK PLATED STEEL SHEET AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To produce the title black plated steel sheet at a low cost by forming the plating layer of the Ni-Zn alloy or Ni-Zn-Sn alloy having a specified composition by hot alloying on the surface of a steel sheet, and dipping the sheet in an acidic bath consisting essentially of sulfuric acid.

CONSTITUTION: The layer of Ni or an alloy contg. Ni and one or two kinds between Zn and Sn and the layer of Zn or a Zn-Ni alloy are electroplated on the surface of a steel sheet. Alternatively, the layer of Ni or an alloy contg. Ni and one or two kinds between Zn and Sn, the layer of Sn or an Sn-Ni alloy, and the layer of Zn or a Zn-Ni alloy are electroplated on the steel sheet surface. The layers are heated at 200°C for ≥1 sec, and alloyed to form the layer of an Ni-Zn alloy contg. 10~70% Ni or further the layer of an Ni-Zn-Sn alloy. The plated steel sheet is dipped in the 2~30% sulfuric acid bath or sulfuric acid bath contg. an oxidizing agent such as a nitrate kept at 40~60°C for 2~10sec to blacken the surface.

COPYRIGHT: (C) JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-31982

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月2日

C 23 C 22/53  
22/00

8520-4K  
Z-8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 4 (全8頁)

⑭ 発明の名称 黒色めっき銅板とその製造方法

⑯ 特 願 昭62-189521

⑰ 出 願 昭62(1987)7月29日

⑱ 発 明 者 和 気 亮 介 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社  
広畑製鐵所内

⑲ 発 明 者 江 連 和 哉 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社  
広畑製鐵所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 谷山 輝雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

黒色めっき銅板とその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 めっき層の少なくとも最上層が加熱合金化処理によって形成したNi含有率10~70%のNi-Zn合金層、又はNi含有率10~70%かつSn含有率2~50%のNi-Zn-Sn合金層を、硫酸、又は硫酸を主体とし硝酸塩等酸化剤を添加した酸浴中で酸溶解処理することによって表面が黒色化した層を有することを特徴とする黒色めっき銅板。

2 少なくとも銅板の片面表面にNi含有率10~70%以上のZn-Ni合金電気めっきを施すか、又はさらにSnを2~50%以上含有するZn-Ni-Sn合金電気めっきを施し、引続き200℃、1秒以上の加熱処理を行った後、硫酸、又は硫酸を主体とし硝酸塩等酸化剤を添加した酸浴中で酸溶解処理すること

によって表面が黒色化した層を得ることを特徴とする黒色めっき銅板の製造方法。

3 少なくとも銅板の片面表面に第一層としてNi又はNiにZn、Snの一種又は両者を含む合金めっき、第二層としてZn又はZn-Ni合金めっきを施し、引続き200℃、1秒以上の加熱処理を行った後、硫酸、又は硫酸を主体とし硝酸塩等酸化剤を添加した酸浴中で酸溶解処理することによって表面が黒色化した層を得ることを特徴とする黒色めっき銅板の製造方法。

4 少なくとも銅板の片面表面に第一層としてNi又はNiにZn、Snの一種又は両者を含む合金めっき、第二層としてSn又はSn-Ni合金めっき、第三層としてZn又はZn-Ni合金めっきを施し、引続き200℃、1秒以上の加熱処理を行った後、硫酸、又は硫酸を主体とし硝酸塩等酸化剤を添加した酸浴中で酸溶解処理することによって表面が黒色化した層を得ることを特徴とする黒色めっき銅板の製造

方法。

### 3. 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は低コストかつ高性能な黒色めっき鋼板に関するもので家電部品、事務用品、自動車部品等現在黒色塗装を施し使用している用途に広く利用できる。

#### (従来の技術)

従来視覚的に黒色が要求される例えばピアノ等の家電部品は鋼板に黒色の塗装が施されていたが、黒色塗装を省略しコストダウンを企図するため鋼板表面に予め黒色化処理した黒色化鋼板の使用が増加している。この黒色化鋼板はカーボンブラック等を主成分とした黒色皮膜を鋼板表面に形成する手法もあるが、主体はNiを含むZnめっき層を硝酸を主体とする酸浴中に浸漬する手法(特開昭60-121275号公報)又は硝酸等水溶液中で陽極電解する手法(特開昭61-291981号公報)等であり、公知である。

化処理時のめっき層損傷が少なく耐食性が良好なこと、等条件を満足させるために鋭意検討し、次の結論に到達した。すなわち、黒色化処理を施すめっき層の少なくとも最上層は加熱合金化処理によって得られたNi含有率10~70%のNi-Zn合金層、又はさらに2~50%のSnを含有するNi-Zn-Sn合金層を形成すること。そしてこのめっき層の黒色化処理を公知の硝酸を主体とする酸浴を使用する黒色化法ではなく、硫酸又は硫酸を主体とした比較的腐食性の弱い酸浴中で酸溶解処理する手法を用いたことである。前者の加熱合金化処理を施すめっき層形成条件は後者の硫酸又は硫酸を主体とする酸浴を用いてめっき層を黒化するための必須条件となる。

本発明に於いては、硫酸又は硫酸を主体とする比較的腐食性の弱い酸浴中の酸溶解処理のみでめっき層表層に良好な黒化処理層を得ることが可能なため、従来の硝酸を主体とした酸浴中の処理と比較し、めっき層表層の溶解量が少

しかしこれら公知例は黒色化処理として硝酸を使用することが必須とされており、硝酸は酸化性が強くめっき層の溶解速度が大きいため次のような問題点があった。

- (a) めっき層溶解量が多く、片面当りのめっき量 $5g/m^2$ 以下では製造が困難、かつめっき層の損傷が著しく耐食性が劣る。
- (b) めっき層の溶解量が局所的に異なるため、表面にムラが生じ易い。
- (c) 硝酸排水の処理が難しく、コストアップを招く。
- (d) 片面のみ黒色化した鋼板製造が困難。

#### (発明が解決しようとする問題点)

本発明はこれら問題点を解決し関係業界から要望されている低コストでかつ高性能な黒色めっき鋼板を提供しようとするものである。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明者らはこの趣旨から片面当りのめっき量 $5g/m^2$ 以下の薄めっきでも安定に、表面ムラのない黒色鋼板が得られること、さらに黒色

なく、片面当りのめっき量が $5g/m^2$ 以下の黒色化した薄めっき鋼板が安定に得られ、かつ黒化処理に伴うめっき層の損傷も少なく耐食性に優れること、さらに黒化処理時使用した酸の排水処理が容易である等種々の利点が生じるのである。

このように本発明鋼板は少なくともめっき層の最上層にNi含有率10~70%のZn-Ni合金層、又はさらにSnを2~50%含有したZn-Ni-Sn合金層を加熱合金化処理によって得ることをその最大のポイントとしており、この加熱合金化処理層の存在により比較的腐食性の弱い硫酸又は硫酸を主体とした酸浴中での処理で低コストかつ高性能な黒色化鋼板を得ることが可能となった。

次に本発明をさらに詳しく説明する。

本発明において黒化処理前のめっき層の少なくとも表層にNi含有率10~70%のZn-Ni合金層、又はさらにSnを2~50%含有したZn-Ni-Sn合金層を得るに当って加熱合金化

処理を前提とし、かつ特定のNi及びSn含有率に限定するのは次の理由による。

すなわち、本発明者らが黒色化銅板を得るに当って種々検討を行った結果、めっき層表層に又は表層直下にZn-Ni合金層が存在することが必須であり、かつZn-Ni合金層中のNi含有率が10～70多ある場合良好な黒化層が得られること、そしてこの合金層中に2～50多のSnが含まれるとさらに向上することを見出した。ここで最上層のZn-Ni合金層中にSnが20多以上含有されるとさらに黒化度が向上する詳細な理由は不明であるが、めっき層が酸液と接触した際のめっき層溶解反応が変化するためと推定される。しかしこのような合金層を多種の金属を同時に電析する合金電気めっき法で得て、加熱合金化処理を施さない場合には硫酸又は硫酸を主体とした比較的腐食性の弱い酸液中の処理では十分な黒化層を得ることが困難な上、かつ黒色化処理後めっき層は大きなダメージを受け耐食性も低下することを同時に

知見したのである。

この点をさらに詳細に説明する。本発明銅板が硫酸又は硫酸を主体とする酸液中での処理でめっき層表層が黒色化する詳細なメカニズムは不明であるが、めっき層が酸液と接触し、めっき層が酸化される過程に於いてめっき層中のZnが酸液中に溶解し、同時にNiが酸化されることでめっき層表面に黒色の酸化Niが形成されるからと推定される。従来の合金電気めっき法で得られたNi含有率10～70多のZn-Ni合金層又はさらにSnが2～50多存在するZn-Ni-Sn合金層は電気めっきによって得られた皮膜のままであり、めっき層には多数のピンホール等欠陥部が存在し、又めっき皮膜中のZn、Ni、Snも熱力学的に不安定な状態に在るため硫酸又は硫酸を主体とする比較的腐食性の低い酸と接触してもめっき層の酸化速度が大きく、かつ局部的に酸化速度が異なるので、黒色化処理後のめっき層のダメージが大きく耐食性が低下し、かつ表面の黒色化状態が局部的に異なり

ムラが生じる。これは該合金めっきをNiめっき等別層上に施した場合でも同様である。従って従来の合金電気めっき法では良好な黒色化銅板を得るのが困難であるが、本発明特許請求の範囲に示すような加熱合金化処理が施されたNi含有率10～70多のZn-Ni合金層、又はさらにSnを2～50多含有するZn-Ni-Sn合金層が少なくともめっき層最上層に存在する場合にこれら合金層は加熱合金化処理によってめっき層のピンホールが減少し、かつめっき皮膜中の残留応力が解放されるなど熱力学的にも安定な状態となっているため、硫酸又は硫酸を主体とした比較的腐食性の弱い酸でもめっき層が安定して均一に酸化され、結果として黒色化処理後のめっき層ダメージが小さく、かつ表面の黒色化状態も極めて良好となるのである。

特に本発明特許請求の範囲第3項、第4項に示す如く銅板上に多層に電気めっきし、200℃、1秒以上の加熱合金化処理でこのめっき層を合金化した場合は、黒色化処理後の耐食性が

良好で、かつ黒色化状態も優れている。なお、銅板の表裏で異なるめっき構成とすることも容易である。例えば特許請求の範囲第3項を例として示すが、銅板の両面にNiめっき後、黒色化したい面だけにZnを重層めっきし、引き抜き200℃、1秒以上の加熱を施した後硫酸又は硫酸を主体とする酸液中に浸漬すれば、Ni層のみの面は何の影響も受けないのに対し、Ni及びZnを重層被覆した面は均一に黒色化されるため、銅板の片面のみ黒色化された銅板が容易に得られるのである。

次に本発明黒色化銅板の製造方法について説明する。

まず本発明に於いてはめっき層最上層に加熱合金化処理によって形成されたNi含有率10～70多のZn-Ni合金層、又はNi含有率10～70多かつSn含有率2～50多のZn-Ni-Sn合金層を持つ銅板を使用すれば良く、その製造法は限定しない。しかし特許請求の範囲第2項～第4項に示した製造方法が合理的であり、

良好な品質特性を容易に得ることが可能であり、この場合使用するめっき浴等条件は全て公知の手法が適用できる。

ここでめっき層最上層の加熱合金化処理後のZn-Ni合金層中Ni含有率を10~70%と限定したのはNi含有率が10%以下では硫酸又は硫酸を主体とする酸浴中の処理で良好な黒化層を得ることが困難なためであり、又70%以上では同様に良好な黒化層が得にくくなること、又、黒化処理後の耐食性が低下することから70%以下とした。次にめっき層最上層のZn-Ni合金層中にSnが2~50%含有されるとさらに良好な黒化層を得ることが可能となるが、2%以上としたのは2%未満の場合Snを添加する効果が実質的に消失するからであり、又Snが50%以上含有されると良好な黒化層が逆に得にくくなることから50%以下と規定した。

さらに本発明ではめっき層最上層のZn-Ni合金層、又はZn-Ni-Sn合金層の量は特に

限定しないが、安定した黒化層の付与、又黒化処理後の耐食性の観点から鋼板片面当り0.1g/m<sup>2</sup>以上が望ましい。そしてめっき層最上層にこのような合金皮膜を加熱合金化処理で得たものならば、下層のめっき構成、又めっき量等は全く限定しない。

次に本発明では電気合金めっき単層又は多層のめっき皮膜を得た後、加熱合金化処理を施すことを必須とするが、被覆しためっき層が加熱処理によって固相拡散等のメカニズムで合金化され、めっき層の少なくとも最上層に特許請求の範囲第1項に記載する合金層が得られる加熱合金化手法であれば、その処理方法は全く限定せず、抵抗加熱法、誘導加熱法さらにガス加熱法等が適用でき、又、その加熱雰囲気も限定しない。ただ加熱合金化時の加熱温度、時間としては200℃以上、かつ、1秒以上必要であり、これは被覆しためっき層を前述した本発明目的に合致するよう変化させるためにはこれ以上の加熱処理が必要だからである。なお本発明鋼板

は電気ふりき製造ラインのフローメルト工程を活用して製造することも可能である。

このようにめっき層の最上層を加熱合金化処理にて特許請求の範囲第1項に示すめっき層構造とした後、本発明では鋼板を硫酸又は硫酸を主体とし硝酸塩等を添加した酸浴中で、酸溶解処理するが、無電解で浸漬するか、又は該処理液を鋼板表面にスプレー処理することめっき層表面を黒色化するか、さらには電解処理するか、いずれにせよめっき層表面に該処理液を接触する手法であれば、その手数は問わない。

まず処理浴としては硫酸又は硫酸を主成分とする酸浴であり、硫酸濃度としては、2%~30%より好ましくは4%~10%が適当である。これは30%以上ではめっき層の溶解速度が速くしかも局部的な溶解速度の差が大きくなるため黒化処理後の耐食性が低下すると共に黒化状態が表面で不均一なムラとなるためである。又硫酸浴中への添加剤としては硝酸アンモニウム等の硝酸塩、リン酸ソーダ等のリン酸塩等が

使用できる。処理浴の温度は常温でも良いが、工業的な安定生産化のためには40~60℃の範囲が望ましい。

次に処理時間であるが、めっき層最上層のZn-Ni合金又はZn-Ni-Sn合金の組成、又は黒色化処理浴の濃度、温度によるが、本発明の場合2~10秒程度で十分である。

なお本発明のポイントの1つは従来公知の硝酸、又は硝酸を主体とした酸浴ではなく、硫酸、又は硫酸を主体とする比較的腐食性の弱い酸浴による処理でも良好な黒化皮膜が得られる点にあり、硝酸、又は硝酸を主体とした黒化処理浴を使用した場合黒化処理層がムラになり易い、又黒化処理後のめっき層ダメージが大きく耐食性が劣る等むしろ実用性能は低下するものである。

本発明黒色鋼板はこの黒化処理後そのまま使用することが可能であるが、さらにクロメート処理を施すことが可能であり、そしてクロメート処理後引き続き有機樹脂を主体とする皮膜を



特開昭64-31982(5)

形成することもある。

本発明鋼板は硫酸又は硝酸を主体とする酸浴中で黒化処理を施す際めっき層が酸浴と接触し、めっき層中のZnが一部溶解するため、黒化処理前と比較しめっき皮膜がポーラス状となり耐食性が低下することは避けられない。クロメート皮膜は本発明の必須項目ではないが、クロメート処理を施すことによりシール効果を得ることができることから特に耐食性が要求される用途にはクロメート処理を施すことが有効である。なおクロメート処理を施すことで黒色皮膜を安定化する効果もあり黒色の色調を一層向上させる効果もある。

クロメート処理法は特に限定するものではなく、周知の電解及び反応型、浸漬型クロメート処理が適用できる。クロメート被覆量は5～200 mg/m<sup>2</sup>で好ましくは30～120 mg/m<sup>2</sup>が良い。

5 mg/m<sup>2</sup>以下ではシール効果が少く、200 mg/m<sup>2</sup>超では安定した色調が得られない。

はなく、公知の処理法が適用でき、クロメート剤の鋼板にロールコーター等で0.5～3 μm程度塗布し、焼付け処理する方法が合理的である。

次に本発明の具体的な実施例について説明する。

(実施例)

実施例 - 1

板厚0.28 mmの冷延鋼板表面に片面当り0.5～2 g/m<sup>2</sup>のNiを電気めっきし、さらに片面当り0.1～2 g/m<sup>2</sup>のZnを電気めっき法にて重層被覆した後電気ぶき製造ラインのフローメット工程を活用し抵抗加熱法を用いて鋼板表面の昇温速度を80～100℃/秒とし1秒～6秒の加熱を行い水中に急冷した。引き脱き4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液(浴温50℃)中に2～5秒浸漬処理することめっき層を黒色化した。又比較とした4% HNO<sub>3</sub>溶液(浴温50℃)中に同様に2～5秒浸漬処理したものも作製した。

実施例 - 2

実施例 - 1に於いてNi片面当り0.5～1 g/m<sup>2</sup>の電気めっき後片面当り0.1～1.0 g/m<sup>2</sup>

さらに本発明では鋼板の片面側のみを黒色化した鋼板を容易に製造可能であることは前述したが、このクロメート処理工程を活用し、さらに電解型クロメート処理を施す場合には黒色化処理を施さない反対面にCrめっきすることによって片面黒色めっきかつ反対面はCrめっきという表面異種めっき鋼板も容易に製造することが可能である。

本発明ではこのクロメート処理後引き脱き有機樹脂を主体とする皮膜を鋼板最表面に施すことも可能である。本発明鋼板は表面色調が黒色であるため指紋付着が目立ち易いこと、又プレス加工時等に表面の黒色皮膜にスリ傷が入り易いこと等実用上問題になる場合があるがこのような場合最上層に有機樹脂を主体とする皮膜を形成することは有効である。

樹脂としてエチレンイミン変性アクリル樹脂、ポリエチレン系水溶性樹脂、ポリオレフィン系水溶性樹脂等にシリカゾルを添加せしめたものが適用できるが本発明では特に限定するもので

の3aさらに片面当り1.0～2.0 g/m<sup>2</sup>のZnを電気めっき法で被覆した後実施例 - 1と同様な処理を施した実施例でその他項目は実施例1と同じ。

実施例 - 3

実施例 - 1に於いてNi及びZnを重層被覆後抵抗加熱法に替えて冷延鋼板焼鈍工程を活用し5% H<sub>2</sub> - 95% N<sub>2</sub>雰囲気中で、550℃、20 secの加熱を施した実施例でその他項目は実施例1と同じ

実施例 - 4

鋼板表面にNi含有率5～50%のZn - Ni合金電気めっきを片面当りめっき全量として5～20 g/m<sup>2</sup>被覆した後誘導コイルを利用した誘導加熱法で鋼板表面の昇温速度を60℃/秒とし、360℃まで到達してから2秒間保持し急冷した。

引き脱き8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(浴温50℃)中に2～5秒浸漬処理することめっき層を黒色化した。又比較として10% HNO<sub>3</sub>(浴温常温)中に2～

5秒浸漬したものも作製した。

#### 比較例 - 1

実施例 - 1 に於いて加熱合金化処理を省略した比較例でその他項目は実施例 - 1 と同じ、なお  $H_2SO_4$  又  $HNO_3$  溶液中に浸漬しても表層の  $Zn$  が溶解するのみで黒化は全く認められなかった。

#### 比較例 - 2

実施例 - 4 に於いて加熱合金化処理を省略した比較例でその他項目は実施例 - 1 と同じ。

#### 実施例 - 5

実施例 - 1 及び実施例 - 2 に於いて黒色化処理を施した後直ちに  $CrO_3$  :  $50 g/l$ 、 $H_2SO_4$  :  $0.3 g/l$  を含むクロメート処理浴中で電解クロメート処理を施し、片面当り金属クロム換算で  $40 \sim 50 mg/m^2$  のクロメート処理皮膜を形成した。そして一部はそのまま評価テストに供し、又一部はさらにポリオレフィン系水溶性樹脂にシリカゾルを添加した水溶液を片面当り  $1 \sim 1.5 \mu$  となるよう塗布し、焼付け処理した皮膜を形成した後評価した。

度は自動測色色差計（スガ試験機（株）製 Au-CH-1 型）を利用し得られる  $L$  値で評価した。

$L$  値は、一般的に白色度を表わす指標として用いられており、 $L$  値の高いものはほど白く、低いものはほど黒くなり、 $L$  値の好ましい範囲は  $15$  以下でテレビ映像管管体や基板等に使われている。評価基準は第一表中に示すが◎、○、△、×、××の5段階で評価した。又黒色化皮膜のムラ等表面状態の均一性は目視で評価し、同様に◎、○、△、×の4段階で評価した。なお黒色化皮膜の均一性評価×は黒色化皮膜が得られない場合であり、この場合には  $L$  値は測定していない。

#### 〔評価 B〕耐食性

耐食性は JIS Z2371 に記載される塩水噴霧テストで評価した。供試材はプレス機を用いて直径  $50 mm$ 、深さ  $25 mm$  の円筒加工を施した後、塩水噴霧テストに供した。塩水噴霧時間は実施例 - 1 ～ 4、及び比較例 - 1、2 の場合  $24$  時間とし、実施例 - 5 のクロメート処理皮膜を施

#### 実施例 - 6

実施例 - 4 に於いて黒色化処理を施した後直ちに  $CrO_3$  :  $50 g/l$ 、 $H_3PO_4$  :  $20 g/l$ 、 $H_2SO_4$  :  $0.2 g/l$  を含むクロメート処理浴中で電解クロメートを施し、片面当り金属  $Cr$  換算で  $60 \sim 70 mg/m^2$  のクロメート処理皮膜を形成した。そしてさらにエチレンイミン変性アクリル樹脂にシリカゾルを添加した溶液を片面当り  $1 \sim 1.5 \mu$  となるよう塗布し、焼付け処理した皮膜を形成した後評価した。

以上本発明実施例、比較例及び従来例として市販の有機被覆系の黒色塗装鋼板（厚厚  $1.5 \sim 2.0 mm$  鋼板は冷延鋼板）を用いて次の評価テストを実施した。なお本発明実施例及び比較例に於いてはオージェ電子分光分析法（AES 分析）を用いためっき層最上層の  $Ni$  含有率及び  $Sn$  含有率を測定し第一表中に示した。

#### 〔評価 A〕黒化度調査

鋼板表面の黒色化処理後黒化度及び黒色化皮膜のムラ等表面状態の均一性を評価した。黒化

した素材の場合  $48$  時間、又実施例 - 5 の有機樹脂被膜を施した素材、又実施例 - 6 は  $240$  時間とした。耐食性評価基準は第一表に示すが、◎、○、△、×、××の5段階で評価した。

以上評価テスト結果を第一表に示すが、本発明実施例のうち本発明限定範囲を満足する素材はめっき層の黒化度、又耐食性共に優れているが、本発明限定条件を満足しない比較例、従来例は黒化度、耐食性いずれかの特性に劣るか、もしくは両者共に劣っている。

特開昭64-31982(7)

第 一 表

	全めっき付量 (g/㎡)			加熱合金化処理	酸浸漬処理	クロム処理	有機樹脂コーティング	めっき量 AES 分析		(A) 表面腐化状況		(B) 耐食性 (塩水噴霧)	備 考
	Ni	Sn	Zn					Ni%	Sn%	L 値	均一性		
実施例-1-1	0.5	0	1.0	昇温: 100℃/秒 時間: 4秒	4% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	無	無	25	0	◎	◎	○	表面 Ni 多, 加熱条件規定範囲外 表面 Ni 多 限定範囲外 HNO <sub>3</sub> 浸漬処理の比較例
“ -1-2	2.0	0	1.4	同 上	同 上	“	“	35	0	◎	◎	○	
比較例-1-1	1.0	0	2.0	昇温: 80℃/秒 時間: 2秒	“	“	“	2	0	×	—	××	
“ -1-2	1.0	0	0.2	昇温: 100℃/秒 時間: 3秒	“	“	“	75	0	×	—	××	
実施例-1-3	1.0	0	1.4	同 上	4% HNO <sub>3</sub>	“	“	35	0	◎	△	×	表面 Sn 多 限定範囲外
実施例-2-1	0.5	0.2	1.2	昇温: 100℃/秒 時間: 3秒	4% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	“	“	25	4	◎	◎	○	
“ -2-2	1.0	0.3	1.6	同 上	“	“	“	20	10	◎	◎	○	
“ -2-3	1.0	1.0	1.2	同 上	“	“	“	15	55	×	—	○	
実施例-3	1.0	0	1.5	550℃, 20秒	“	“	“	40	0	◎	—	○	HNO <sub>3</sub> 浸漬処理の比較例
実施例-4-1	1.5	0	3.5	昇温: 60℃/秒 時間: 6秒 均熱: 360℃, 2秒	8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	“	“	35	0	◎	◎	○	
“ -4-2	1.5	0	3.5	同 上	10% HNO <sub>3</sub>	“	“	35	0	△	△	△	
“ -4-3	6.0	0	14.0	同 上	8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	“	“	30	0	◎	◎	◎	
比較例-2	1.0	0	1.4	無	4% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	“	“	—	—	×	—	××	加熱合金化処理省略の比較例
比較例-3	1.5	0	3.5	無	8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	“	“	30	0	△	△	○	
実施例-5-1	1.0	0	1.4	昇温: 80℃/秒 時間: 4秒	4% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	有	有	25	0	◎	◎	◎	塩水噴霧: 48時間 塩水噴霧: 240時間
“ -5-2	1.0	0	1.4	同 上	“	有	有	25	0	◎	◎	◎	
実施例-6	1.5	0	3.5	昇温: 60℃/秒 時間: 6秒 均熱: 360℃, 2秒	8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	有	有	35	0	◎	◎	◎	塩水噴霧: 240時間
従来例	市販黒色めっき鋼板 (有機被覆15~20μm 塩漬鋼板)			—	—	—	—	—	—	◎	◎	○	

黒色化度 (L 値) 15.0 基準

L 値達成状況 評点 ◎…15 以下 ○…15~20 △…25~30 ×…30~45 ××…45~

耐食性 (塩水噴霧テスト)

JIS Z 2371、時間: 備考に記入、記入無き場合は全て 24 時間 ◎: 発錆無、○: 発錆 10% 以内、△: 発錆 10~30%  
×: 発錆 30% 以上、××: 発錆 100%

(発明の効果)

本発明は市場から要望の強い低コスト、かつ高性能な黒色めっき鋼板をめっき層の加熱合金化処理を必須とすることで、硫酸系酸浴中の処理で安定して生産可能とするものであり顕著な効果を奏するものである。

意見書にかえ手続補正書

昭和62年8月27日

特許庁長官 小川邦夫 殿

1. 事件の名称

昭和62年特許第18952/号

2. 発明の名称

黒色めっき鋼板とその製造方法

3. 補正をするもの

事件の明細書 出願人

(住所) 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏名(名称): (665) 新日本製鉄株式会社

4. 代理人

(住所) 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号丸の内ビル130

氏名 (2667) 谷山 輝雄

5. 特許請求の範囲

明細書 第1項

6. 発明により補正する発明の範囲

7. 補正の対象

特許請求の範囲第1項第2号

8. 補正の内容 発明のとおり



代理人 谷 山 輝 雄

本 多 小 平

岸 田 正 行

新 部 興 治

特開昭64-31982(8)

補 正 書

特許請求の範囲

本願明細書中下記事項を補正いたします。

記

1. 特許請求の範囲を別紙の如く訂正する。

代理人 谷 山 輝 雄

- 1 めつき層の少なくとも最上層に加熱合金化処理によつてNi含有率10～70%のNi-Zn合金層、又はNi含有率10～70%かつSn含有率2～50%のNi-Zn-Sn合金層を形成した後、硫酸、又は硫酸を主体とし硝酸塩等酸化剤を添加した酸浴中で酸溶解処理することで表面が黒色化した層を有することを特徴とする黒色めつき鋼板。
- 2 少なくとも鋼板の片側表面にNi含有率10～70%以上のZn-Ni合金電気めつきを施すか又はさらにSnを2～50%以上含有するZn-Ni-Sn合金電気めつきを施し、引続き200℃、1秒以上の加熱処理を行つた後、硫酸、又は硫酸を主体とし硝酸塩等酸化剤を添加した酸浴中で酸溶解処理することで表面が黒色化した層を得ることを特徴とする黒色めつき鋼板の製造方法。
- 3 少なくとも鋼板の片側表面に第一層としてNi又はNiにZn、Snの一種又は両者を含む合金

めつき、第二層としてZn又はZn-Ni合金めつきを施し、引続き200℃、1秒以上の加熱処理を行つた後、硫酸、又は硫酸を主体とし硝酸塩等酸化剤を添加した酸浴中で酸溶解処理することで表面が黒色化した層を得ることを特徴とする黒色めつき鋼板の製造方法。

- 4 少なくとも鋼板の片側表面に第一層としてNi又はNiにZn、Snの一種又は両者を含む合金めつき、第二層としてSn又はSn-Ni合金めつき、第三層としてZn又はZn-Ni合金めつきを施し、引続き200℃、1秒以上の加熱処理を行つた後、硫酸、又は硫酸を主体とし硝酸塩等酸化剤を添加した酸浴中で酸溶解処理することで表面が黒色化した層を得ることを特徴とする黒色めつき鋼板の製造方法。